

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-091788

(43)Date of publication of application : 02.08.1977

(51)Int.Cl. C08J 5/22
// C08J 7/12

(21)Application number : 51-008138 (71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.01.1976 (72)Inventor : IMAI SATOSHI
NAGATA MASAO
IKEUCHI TATSURO
FUJII SADA0

(54) PRODUCTION OF ION EXCHANGE MEMBRANE**(57)Abstract:**

PURPOSE: To produce an ion exchange membrane with chlorine- and oxidation resistance by introducing ion exchange groups into a membrane consisting of a polymer containing aromatic rings as repeated units, cross-linked by -SO-, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭52—91788

⑤Int. Cl.².
C 08 J 5/22 //
C 08 J 7/12

識別記号

⑥日本分類
13(9) F 13
25(5) K 111.1

庁内整理番号
7003—4A
6365—47

④公開 昭和52年(1977)8月2日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑤イオン交換膜の製造法

⑦特 願 昭51—8138

⑧出 願 昭51(1976)1月27日

⑨発 明 者 今井敏
神戸市垂水区舞子台6—6
同 永田巨雄

加古川市野口町長砂1080

⑩発 明 者 池内達郎
神戸市生田区下山手通4—4
同 藤井貞男
神戸市兵庫区吉田町1—2—2
⑪出 願 人 鐘淵化学工業株式会社
大阪市北区中之島3丁目3番地

明 細 書

1. 発明の名称

イオン交換膜の製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 繰り返し単位に芳香族を含む重合体からなる膜を—SO—および/または—SO₂—結合、またはアントラセン環により架橋し、更に該架橋膜を硫酸、発煙硫酸、~~または~~クロルスルホン酸、または膜の膨潤剤でしかも硫酸もしくは発煙硫酸と混合する溶媒と硫酸もしくは発煙硫酸との混合物で処理することを特徴とするイオン交換膜の製造法。
- (2) —SO— および/または—SO₂— 結合による架橋反応がチオニルクロライドおよび/またはスルフリルクロライドを用いたフリーデル・クラフト反応である特許請求の範囲第(1)項記載の製造法。
- (3) アントラセン架橋結合をベンツアルデヒド、p-クロルベンツアルデヒド、ヒドロキシベンツアルデヒドまたはこれらの混合物を用

いてフリーデル・クラフト反応により導入する特許請求の範囲第(1)項記載の製造法。

- (4) フリーデル・クラフト^{反応}の溶媒がニトロ化合物である特許請求の範囲第(2)項または第(3)項記載の製造法。
- (5) ニトロ化合物がニトロメタン、ニトロエタン、ニトロベンゼンまたはこれらの混合物である特許請求の範囲第(4)項記載の製造法。
- (6) 膨潤剤がクロロホルムおよび/または四塩化炭素である特許請求の範囲第(1)項記載の製造法。
- (7) 繰り返し単位に芳香族を含む重合体がポリ(2,6-ジフェニルフェニレンオキサイド)、ポリジフェニルメタン、ポリビニルトルエン、ポリビニルナフタレン、またはポリスタイレンである特許請求の範囲第(1)項記載の製造法。

発明の詳細な説明

本発明は芳香族を繰り返し単位に含む重合体よりイオン交換膜を製造する方法に関し、特に

イオン交換膜製造の重要なプロセスである架橋方法に関する。又、本発明は塩素及び酸化剤に対して耐性を有するイオン交換膜の製造方法に関する。

従来よりイオン交換膜は種々の工業的目的に応用されているが故に、その製造方法も各種開発され、その出発物質も又様々である。中でもポリスタイレン系及びその共重合体を出発物質とするイオン交換膜の製造方法は古くより広く研究され、そのイオン選択性、輸率、膜の電気抵抗等の点では殆んど理想的とも云える段階にまで達しており、此れらの諸性質は殆んど改良の余地がないと云われている。

一方、近年イオン交換膜のソーダ電解法への応用が望まれるにつれて、従来のポリスタイレンをベースとしたイオン交換膜が電解時に発生する塩素及び酸化剤に侵されることが明らかとなり、新しいイオン交換膜の出現が強く望まれるようになって来た。ソーダ電解では膜が直接塩素ガスにさらされること、電解時に発生する酸

化剤に接していること及び100℃近くで使用されること等有機物にとつては厳しい条件下での使用を強いられている。これらの条件下では従来のポリスタイレンをベースとしたイオン交換膜は酸化や主鎖の切断のため膜の寿命が短く工業的目的には使用出来ない。この条件下でも使用に耐える膜としてテフロンを主体としたイオン交換膜がデュポン社より“ナフイオン”なる商品名で市販されているが、テフロン共重合体であるため値段も高く、また未架橋膜であるためにイオン交換容量も小さく、膜の電気抵抗も大きい。

本発明者は“ナフイオン”に代り得る新しいイオン交換膜を提供すべく努力した結果、一般に芳香族化合物が塩素や酸化剤に対して耐性があることに注目し、芳香族をエーテル結合、スルフィン結合、スルホン結合および/または水素を含まない炭素-炭素結合で結合した重合体からなる膜にイオン交換基を導入すれば、塩素及び酸化剤に対して比較的耐性があり、しか

も交換容量その他の性質が良好なるイオン交換膜が得られるという信念のもとに鋭意研究して本発明を達成した。

即ち、本発明は芳香族を繰り返し単位に含むポリマーからなる膜を $-SO_2-$ および/または $-SO_2-$ 結合またはアントラセン核で架橋した後、硫酸、発煙硫酸、~~および~~クロルスルホン酸、または膜の膨潤剤であり硫酸もしくは発煙硫酸と混合する溶媒（以下、膨潤剤と記す）と硫酸もしくは発煙硫酸との混合物で処理して得られる陽イオン交換膜の製造法を提供する。

本発明に用いられる芳香族を繰り返し単位に含む重合体にはポリスタイレン、ポリビニルトルエン、ポリビニルナフタレン、ポリ(2,6-ジフェニルフェニレンオキシド)、ポリジフェニルメタン等があるが耐塩素性及び耐酸化性のイオン交換膜を得る目的にはポリ(2,6-ジフェニルフェニレンオキシド)、ポリジフェニルメタン等が良い。何故ならこれらポリマーは芳香族がエーテル結合で結ばれているか、脂

肪族炭素に結合した水素がベンゼン核により置換されているかであるからである。これら重合体の分子量に関しては使用するポリマーにもよるが、製膜が可能であれば充分であり、一般的には分子量10,000以上が望ましい。製膜は通常のどの様な方法を用いても良い。勿論膜をガラス繊維等で補強することはイオン交換膜の機械的強度を向上させる点から望ましいことである。

次に膜を架橋するには芳香族の反応で公知の反応を二官能にすれば可能であるが、イオン交換膜に耐塩素性及耐酸化性を与える目的にはチオニルクロライド又はスルフリルクロライドを使用してフリーデルクラフト反応により架橋を行なうのが簡便で良い結果を与える。反応液の安定性からはチオニルクロライドが良い。スルフリルクロライドはやゝ不安定で使用上注意を要する。耐塩素性及耐酸化性を要求しない場合には架橋剤としてクロロホルム、四塩化炭素等のハロゲンを二つ以上含むハロゲン化炭素化合

物が使用出来る。また架橋剤としてペンツアルデヒド、 α -クロロペンツアルデヒド、ヒドロキシペンツアルデヒドまたはこれらの混合物等を用いるとアントラセン環による架橋が生成し、この結合も耐塩素性が期待される。これら試薬を使つてフリーデル・クラフト反応を行なう際の触媒には公知のフリーデル・クラフト触媒であれば全て使用可能である。また触媒の溶媒には膜を γ -膨潤させるか架橋物反応物の溶媒例えばニトロメタン、ニトロエタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物を用いれば架橋は速やかに進行する。スルホン化に使用する硫酸は反応温度により異なるが濃厚なものが望ましく、発煙硫酸は25%程度までの濃度範囲が良い。膜の膨潤剤としてクロロホルムを使用する場合には25~50%の発煙硫酸を使用するとスルホン化反応はスムーズに進行する。この膨潤剤-発煙硫酸の混合物をスルホン化に使用するという方法は非常に効果的で、一般に芳香族ポリマーよりなる膜を硫酸もしくは発煙硫酸で

スルホン化すると膜の表面や膜が部分的にスルホン化されるという現象が起りやすいが、本発明の如く膨潤剤-発煙硫酸の混合物を使用すれば、膜は均一にスルホン化される。クロロホルムと発煙硫酸の比は発煙硫酸濃度により異なるが、25%発煙硫酸を用いた場合は常温での体積比でクロロホルム：25%発煙硫酸=1：2~1：10程度が良い。また膨潤剤としては前記クロロホルムの他に四塩化炭素も使用可能である。本発明者等の経験ではクロロホルムと発煙硫酸を混合すると激しく発泡するので、発煙硫酸を冷やしてクロロホルムを加えると良い。

次に本発明をポリ(2,6-ジフェニルフェニレンオキサイド)につきやや詳細に記せば、膜をニトロエタン-チオニルクロライド-塩化アルミニウムの混合系に4~24時間室温にて浸漬して架橋を行なう。一般に塩化アルミニウムの溶媒としてエーテルを用いると架橋は進行しない様である。次に、スルホン化は25%発

煙硫酸に架橋膜を1~4時間浸漬して行なう。浸漬時間は架橋時間にも依存するが1~2時間で充分である。スルホン化剤として膨潤剤-発煙硫酸の系を使用する場合はクロロホルム：50%発煙硫酸=1：2(体積分率)の系に架橋膜を1時間程度浸漬する。

本発明の効果を概記すれば次の通りである：

- (1) $-SO-$ 、 $-SO_2-$ またはアントラセン環を架橋結合に使用する場合、ポリスタイレンをベースとしたイオン交換膜の製造に於ても、従来の如くスタイレンをジビニルベンゼンやブタジエン等と共重合する必要はなく、ポリスチレンそのものを出発物質として用いることが可能である。
- (2) 架橋が $-SO-$ や $-SO_2-$ であり更に芳香族をエーテル結合や水素を含まない脂肪酸炭素-炭素結合で結合した重合体を用いる結果として、得られるイオン交換膜は耐塩素性及び耐酸化性がある。

以下、実施例により本発明を説明するが、本

発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

ポリエチレンのメッシュ上にポリ(2,6-ジフェニルフェニレンオキサイド)の膜を作り、この膜をニトロメタン50ccに無水塩化アルミニウム20gとチオニルクロライド50ccを加えた架橋剤中に6時間浸漬して架橋を行なわせた。架橋膜を25%発煙硫酸中に室温で2時間浸漬してスルホン化を行ない、中性塩分解能1.5 meq/dry resin、含水率40%のイオン交換膜を得た。

実施例 2

実施例1の架橋膜をクロロホルム：50%発煙硫酸=1：2(容積分率)混合液に室温にて1時間浸漬してスルホン化を行ない、中性塩分解能1.7 meq/dry resin、含水率45%のイオン交換膜を得た。

実施例 3

ポリスチレンのクロロホルム溶液をガラス板

上にキャストして製膜し、得られた膜を実施例
1 の架橋剤中で4時間架橋反応を行なった後、
10% 発煙硫酸に2時間浸漬してスルホン化
を行ない、中性塩分解能 $1.3 \text{ meq/dry resin}$ 、
含水率40%のイオン交換膜を得た。

実施例 4

ポリジフェニルメタンのベンゼン溶液をテフ
ロンメッシュ上にキャストして製膜し、得られ
膜を実施例1の架橋剤中に8時間浸漬して架橋
し、実施例2のスルホン化剤に2時間浸漬し
て架橋を行なった。得られたイオン交換膜は中
性塩分解能 $1.5 \text{ meq/dry resin}$ 、含水率
50%を有していた。

特許出願人

鐘淵化学工業株式会社